O wpływie światła
na
chemiczne podstawianie

(Ciąg dalszy).

przez

Dra Julijana Schramma,

Docenta Uniwersytetu lwowskiego.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu z d. 20 Kwietnia 1891 r., ref. członek Radziszewski.

W kilku pracach ogłoszonych pod powyższym tytułem, opisałem zachowanie się wielu węglowodorów aromatycznych w obec bromu, a po części i w obec chloru, tak pod wpływem światła słonecznego, jak i bez jego współudziału [1]). Prace te obejmują:

1. Benzol i węglowodory aromatyczne o jednym łańcuchu bocznym normalnym, nasyconym, mianowicie: toluol, etylobenzol, normalny propilo- i butylobenzol.

2. Węglowodory o jednym łańcuchu bocznym nienormalnym nasyconym, jak izopropilobenzol, izobutylobenzol, butylobenzol drugorzędny i trzeciorzędny (trójmetylofenilometan) i izoamylobenzol.

[1]) Rozpr. i sprawozd. Wydz. mat.-przyrodn. Akad. Umiej. w Krakowie t. XVI, również Ber. d. d. chem. Ges. t. 18, str. 350, 606 i 1272. Tamże t. 19, str. 212. Sitzungsber. der Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien t. XCV, str. 388; tamże t. XCVI, str. 9 i t. XCVII, str. 723.

3. Węglowodory aromatyczne o dwóch i trzech równych łańcuchach bocznych, jak wszystkie trzy izomeryczne ksylole, mesitylen i pseudokumol.

W dalszym ciągu badań odnoszących się do tego przedmiotu opracowałem:

Paraetylotoluol, jako jeden z węglowodorów o dwu różnych łańcuchach bocznych i

Produkta pochodne niektórych węglowodorów aromatycznych, zawierających jeden atom bromu w rdzeniu benzolowym, a mianowicie: bromoetylobenzol, normalny bromopropilobenzol i normalny bromobutylobenzol.

Ciała te okazały się pod działaniem bromu bardzo czułemi na wpływ światła. Brom podstawia w nich nader łatwo atomy wodoru i według praw stwierdzonych dla połączeń aromatycznych w poprzednich moich badaniach, a wyjątkowego zachowania się, jakie sprawdziłem w mesitylenie i trójmetylofenilometanie [1]) u żadnego z nich nie spostrzegłem. Przy współdziałaniu światła zdołałem otrzymać kilka produktów pochodnych tychże ciał, już z tego względu interesujących, że trudnoby je było otrzymać w innych warunkach. Z powodu bowiem wysokiego ciężaru drobinowego rozkładają się one łatwo w temperaturach niezbyt nawet wysokich.

Paraetylotoluol.

$$CH_3 - C_6H_4 - C_2H_5 . \ (CH_3 : C_2H_5 = 1 : 4).$$

W literaturze chemicznej znajduje się jedna tylko wzmianka, odnosząca się do działania bromu na ten węglowodór. Mianowicie otrzymali H. N. Morse i Ira Remsen pod działaniem jednej drobiny bromu w temp. 0°C produkt $C_6H_3Br(CH_3)(C_2H_5)$, który przy utlenieniu dał kwas m-bromoparatoluylowy [2]), otrzymany już poprzednio przez Jannascha i Dickmanna przy utlenieniu bromoparaksylolu [3]). Względne ułożenie łańcuchów bocznych tego połączenia jest więc następujące: $CH_3 : Br : C\ H_5 = 1 : 2 : 4$. Prawdopodobnie otrzymali autorowie to połączenie w obecności jodu, czego jednak bliżej nie podają, a ponieważ ze wszystkich moich dotychczasowych badań wynika, że tak w obecności jodu, jak i w zupełnej ciemności otrzymuje się zawsze produkta

[1]) P. Rozpr. Akad. Umiej. w Krakowie t. XVI i Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien t. XCVII, str. 730.

[2]) Ber. 11, 225.

[3]) Ann. d. Chem. und Pharm. 171, 84.

identyczne, przeto tę część badania pominąłem ze względu na trudności przygotowania w większych ilościach paraetylotoluolu. Przy utlenieniu paraetylotoluolu otrzymuje się, jak to udowodnili Jannasch i Dickmann, najpierw kwas paratoluylowy, a następnie dopiero kwas tereftalowy [1]). Należało się więc spodziewać, że i przy działaniu bromu na ten węglowodór na świetle słonecznem podstawiać się będzie najpierw wodór w dłuższym łańcuchu bocznym, t. j. etylowym, co też poniżej opisane doświadczenia rzeczywiście stwierdziły.

Produkt działania jednej drobiny bromu na paraetylotoluol w świetle słonecznem jest płynny i nie zestala się w temperaturze — 20° C. Przy przepędzeniu rozkłada on się bardzo łatwo z wydzieleniem kwasu bromowodorowego, dla tego przemyłem go najpierw rozcieńczonym roztworem sody żrącej, następnie wodą, osuszyłem za pomocą chlorku wapniowego, i w tym stanie użyłem go do dalszych badań. Zawiera on brom w jednym z łańcuchów bocznych, gdyż z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego daje obfity osad bromku srebrowego, a ilość wydzielonego w ten sposób bromku odpowiadała w przybliżeniu według wykonanego rozbioru wzorowi $C_9H_{11}Br$. Znaleziono mianowicie 39·06 pCt. bromu, podczas gdy wzór powyższy wymaga 40·02 pCt.

Na ciało otrzymane dopieroco opisanym sposobem, działałem sodą żrącą, ażeby się przekonać, w którym z dwóch łańcuchów bocznych zawiera ono brom. Jeżeli bowiem brom podstawił wodór w łańcuchu dłuższym etylowym, wówczas przy działaniu sody żrącej powinien się utworzyć węglowodór nienasycony, parametylostyrol, według wzoru:

$$CH_3 - C_6H_4 - C_2H_4Br + NaHO = NaBr + H_2O +$$
$$+ CH_3 - C_6H_4 - CH = CH_2.$$

W tym więc celu ogrzewałem badany produkt z alkoholowym roztworem sody żrącej przez kilka godzin, dodałem następnie znaczniejszą ilość wody, a wydzielony po kilkugodzinnem staniu płyn oleisty poddałem destylacyi. Po wielokrotnem przepędzaniu wydzieliłem ostatecznie z otrzymanego produktu płyn wrzący w temp. 170—175°C, który był rzeczywiście parametylostyrolem. Połączył on się bowiem bezpośrednio z dwoma atomami bromu na ciało stałe, topiące się w temp. 44·5° C wzoru $CH_3 - C_6H_4 - CHBr - CH_2Br$. Rozbiór tego ciała, wykonany przez kilkogodzinne ogrzewanie z alkoholowym roztworem azotanu srebrowego, dał następujące wypadki: 0·4420 gr. substancyi, dały

[1]) Ber. 7, 1513.

AgBr : 0·5926, co odpowiada 0·25217 gr. bromu, czyli 57·05 pCt. bromu, zamiast 57·55 pCt., obliczając dla wzoru $C_9H_{10}Br_2$.

Przebieg reakcyj chemicznych, za pośrednictwem których to ciało otrzymałem, nie pozostawia wątpliwości, że jestto parametylodwubromek styrolu. W zwykłych rozczynnikach, jak w eterze, benzynie, chloroformie i benzolu rozpuszcza on się bardzo łatwo i źle się krystalizuje. Z eteru wydziela się jako olej, który się dopiero po pewnym czasie zestala, albo przy zetknięciu z ciałem stałem. Najlepiej krystalizuje się z alkoholu w długie i cieniutkie igły.

Samego parametylostyrolu nie zdołałem otrzymać w stanie zupełnie czystym, odpowiednim do rozbioru i bliższego oznaczenia własności. Tak przy działaniu alkoholowego roztworu sody żrącej, jak i potażu żrącego, na powyżej opisany produkt działania bromu na paraetylotoluol otrzymuje się bowiem tylko bardzo małą ilość tego węglowodoru, a przeważnie podstawia się w tych warunkach brom przez etoksyl, jak to już Thorpe spostrzegł przy działaniu alkoholowego roztworu potażu żrącego na α-fenilobromoetyl. Z 70 gr. bromku otrzymałem zaledwie 6 gr. nienasyconego węglowodoru wrzącego w granicach 170 — 175° C. zachowanie się jednak jego w obec bromu i rozbiór otrzymanego w ten sposób dwubromku przemawia stanowczo za tem, że jestto parametylostyrol.

Nierównie łatwiej, aniżeli przez bezpośrednie połączenie parametylostyrolu z bromem, otrzymuje się p-metylodwubromek styrolu inną drogą. Już w badaniach moich nad etylobenzolem udowodniłem bowiem, że pod działaniem bromu na ten węglowodór w świetle słonecznem podstawia się pierwszy atom wodoru na węglu połączonym bezpośrednio z grupą fenilową, a jeżeli na taki produkt działa się następnie drugą drobiną bromu w ciemności, ale w temperaturze nieco podwyższonej (około 80—100° C.), to podstawia się drugi atom wodoru na węglu sąsiednim łańcucha bocznego i otrzymuje się ilościowo dwubromek styrolu. Zupełnie podobnie zachowuje się także paraetylotoluol. Jeżeli na produkt otrzymany działaniem jednej drobiny bromu na ten węglowodór przy współdziałaniu światła działa się następnie drugą drobiną bromu przy ogrzewaniu w łaźni wodnej w ciemności, otrzymuje się ciało, które po oziębieniu zestala się całkowicie na masę promienisto-krystaliczną. Bliższe zbadanie jego rozpuszczalności, postaci krystalicznej i temperatury topienia się okazało, że jest ono identyczne z powyżej opisanym p-metylodwubromkiem styrolu.

W celu wykazania dalszej analogii w zachowaniu się paraetylotoluolu i etylobenzolu w obec bromu, działałem na paraetylotoluol także

dwoma drobinami bromu przy współudziale światła. Udowodniłem bowiem w poprzednich moich pracach, że przy działaniu dwóch drobin bromu na etylobenzol w świetle słonecznem podstawia się także drugi atom wodoru na węglu sąsiadującym z rdzeniem benzolowym, i otrzymuje się fenilobromoacetol $C_6H_5—CBr_2—CH_3$. Jeżeli na paraetylotoluol działa się dwoma drobinami bromu na świetle, to podobnie jak przy etylobenzolu, wchodzi druga drobina bromu nierównie trudniej w reakcyję, aniżeli pierwsza, i wymaga bardzo silnego i czystego światła słonecznego. Otrzymany w tych warunkach produkt jest zupełnie różnym od p-metylodwubromku styrolu, jest on płynny, oleisty, i nie zestala się nawet przy — 20° C. Połączenia tego bliżej nie badałem, przypuszczam jednak na podstawie tworzenia się jego w analogicznych warunkach, jak fenilobromoacetol, że posiada on budowę wyrażoną wzorem: $CH_3 — C_6H_4 — CBr_2 — CH_3$. Z tlenkiem srebrowym lub przez gotowanie z wodnym roztworem węglanu potasowego powinno się ono zamienić na p-metyloacetofenon.

Bromoetylobenzol.

Etylobenzol potrzebny do doświadczeń poniżej opisanych przygotowywałem jużto metodą Fittiga, t. j. działaniem sodu metalicznego na mieszaninę bromobenzolu i bromku etylu, jużto działaniem chlorku glinowego na mieszaninę benzolu i bromku etylu według Friedla i Craftsa. Sąto metody powszechnie znane, nie będzie jednak rzeczą zbyteczną jeżeli przy tej sposobności zwrócę uwagę na niektóre warunki tych syntez, gdyż mogą one oddać pewne usługi w praktyce. Jest rzeczą zczególną, że jeżeli przy syntezie Fittiga użyje się jako rozczynnika zamiast eteru, benzolu, reakcyja wcale nie występuje, sód nie atakuje w tym przypadku ani bromobenzolu, ani bromku etylu. Zachowanie się to trudno wytłumaczyć, tem bardziej, że przy syntezie izoamylobenzolu z bromobenzolu i bromku izoamylu używałem benzolu jako rozczynnika z bardzo dobrym skutkiem [1]). O syntezie etylobenzolu z bromku etylu i benzolu w obecności chlorku glinowego nie mogłem żadnej wzmianki znaleść w literaturze. Friedel i Crafts używali do tej syntezy jodku etylu [2]), a Söllscher chlorku etylu [3]). Możebnem jest, że badacze poprzedni nie uwzględnili przy próbach z bromkiem etylu wpływu temperatury na

[1]) Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. w Krakowie, t. IX.
[2]) A. ch. [6] 1, 457.
[3]) Ber. 15, 1680.

przebieg reakcyi, a jak ważną odgrywa ona tutaj rolę, stwierdziłem przy syntezie trzeciorzędnego butylobenzolu z chlorku izobutylu i benzolu w obecności chlorku glinowego [1]). Kiedy bowiem w temp. 0°C., otrzymuje się 60 pCt. z ilości teoretycznie obliczonej tego węglowodoru, to w temperaturach nieco wyższych wydatność jest już znacznie mniejsza, a w temperaturze 20—25°C. związek ten wcale się już nie tworzy. Na podstawie tego doświadczenia działałem bromkiem etylu na benzol w obecności chlorku glinowego w temperaturze 0°C. i otrzymałem rzeczywiście etylobenzol, obok dwuetylobenzolu i małej ilości wyższych produktów pochodnych. Wydatność etylobenzolu wynosiła 31 pCt. [2]).

Bromoetylobenzol otrzymywałem działaniem bromu na etylobenzol w obecności jodu. Działanie samego bromu w zupełnej ciemności ma bowiem tylko znaczenie teoretyczne, w praktyce oddaje stara metoda znakomite usługi, gdyż reakcyja przebiega prędzej, a w obu przypadkach, jakto już poprzednio udowodniłem [3]), otrzymuje się mieszaninę para i ortobromoetylobenzolu.

Jeżeli na surowy bromoetylobenzol (mieszaninę para i ortobromoetylobenzolu) działa się jedną drobiną bromu w świetle słonecznem, a następnie drugą drobiną w ciemności przy ogrzewaniu w łaźni wodnej, otrzymuje się produkt, który się po oziębieniu częściowo zestala. Po uwolnieniu od części oleistej przez osuszenie na płycie glinianej, otrzymuje się ciała stałego około 45 pCt. Jestto p-bromodwubromek styrolu $C_6H_4Br_p — CHBr — CH_2Br$, jak wykażą dowody poniżej przytoczone. Ciało to rozpuszcza się w benzolu i eterze bardzo łatwo i wydziela się z nich jako olej, który się zestala dopiero po pewnym czasie. Najlepiej krystalizuje się z alkoholu w lśniące długie igły, które się topią w temp. 60°C. Stały produkt jest jednorodny, bez domieszki innego ciała, gdyż nawet z ostatnich ługów pokształtnych wydziela się toż samo ciało topiące się w temp. 60°C. Jego rozbiór wykonany metodą Cariusa dał następujące wypadki: 0·2557 gr. substancyi dały AgBr: 0·4221. Na 100 gr. substancyi wypada AgBr: 165·07 gr. czyli 70·24 pCt. bromu, zamiast 69·97 pCt., obliczając dla wzoru $C_8H_7Br_3$.

Starałem się oznaczyć także ilość bromu zawartego w łańcuchu bocznym tego połączenia metodą Schultzea, t. j. przez ogrzewanie z alko-

[1]) Kosmos rocznik XIII, również Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien t. XCVII, str. 591.

[2]) Zwykle przy syntezach z chlorkiem glinowym jest spodnia warstwa, zawierająca chlorek glinowy, czerwono-brunatna, w tym przypadku jest ona ciemno-zieloną.

[3]) Rozpr. Akad. Umiej. w Krakowie t. XVI, również Ber. t. 19, 212.

holowym roztworem azotanu srebrowego, metoda ta okazała się jednak niedostateczną. Po dwugodzinnem ogrzewaniu do wrzenia wydzieliło się tylko 30 pCt. bromu w postaci bromku srebra, po siedmiogodzinnem ogrzewaniu 39·3 pCt., a nawet po czternastogodzinnem ogrzewaniu tylko 40·6 pCt., podczas gdy wzór $C_8H_7Br_3$ wymaga dla dwóch atomów bromu w łańcuchu bocznym 46·64 pCt. bromu [1]). Ciało to zamienia się jednak przy utlenianiu bezwodnikiem chromowym w roztworze kwasu octowego na kwas parabromobenzoesowy, zawiera więc rzeczywiście dwa atomy bromu w łańcuchu bocznym. Porównywałem kwas ten z kwasem p-bromobenzoesowym, otrzymanym przez utlenienie p-bromotoluolu, obydwa topiły się przy użyciu tego samego termometru w temp. 251 °C. i okazały też same postacie krystaliczne tak przy krystalizacyi z wody, jak i z alkoholu.

Zamiana badanego ciała na kwas p-bromobenzoesowy przez utlenienie stanowi zarazem dowód, że jest ono produktem pochodnym p-bromoetylobenzolu, mimo to postanowiłem jednak sprawdzić jego identyczność z produktem otrzymanym z zupełnie czystego p-bromoetylobenzolu. W tym celu otrzymałem to ostatnie ciało sposobem zastosowanym już przez Aschenbrandta [2]), t. j. działaniem sodu na mieszaninę p-dwubromobenzolu i jodku etylu w roztworze benzolowym. Wydatność jest przy tej syntezie nadzwyczaj mała, albowiem z 270 gr. dwubromoben-

[1]) Metodę swoją sprawdził K. E. Schultze tylko na chlorku benzylu i benzalu, również na chlorku β-naftylu i na odpowiednim bromku (B. 17, 1675), a bliższem jej zbadaniem zajmowali się L. P. Kinnicut i R. S. Sweester. Ponieważ jednak Americ. chem. Journ. (6, 415), gdzie ta ostatnia praca jest publikowaną, nie jest mi dostępny, gdyż i Biblijoteka Uniwersytetu wiedeńskiego, do której się udawałem, czasopisma tego nie posiada, nie będzie rzeczą zbyteczną, jeżeli przy tej sposobności zwrócę uwagę, o ile ona jest praktyczną. Używałem jej z dobrym skutkiem przy rozbiorze fenilobromoacetolu $C_6H_5 - CBr_2 - CH_3$, i homologicznych połączeń, otrzymanych z normalnego propilo i butylobenzolu, również przy rozbiorze bromku psoudokumylenu wzoru $CH_3 - C_6H_3 = (CH_2Br)_2$, a w niniejszej pracy także przy rozbiorze p-metylodwubromku styrolu. Nie można jej jednak zastosować do rozbioru dwubromku styrolu i dwubromku feniloallylu. Według rozbiorów wykonanych w tutejszem laboratoryjum przez Dra J. Riegera, wydziela bowiem dwubromek feniloallylu z alkoholowym roztworem azotanu srebra na zimno tylko 33·8 pCt bromu (zamiast 57·5 pCt.), a dwubromek styrolu na zimno 30·1 pCt. bromu, po czterogodzinnem gotowaniu 44·6 pCt. a nawet po ośmiogodzinnem gotowaniu tylko 51·7 pCt. zamiast 60·60 pCt. Metody tej można więc użyć tylko do rozbioru takich połączeń aromatycznych, które zawierają atomy chlorowca na jednym atomie węgla w łańcuchu bocznym, jeżeli zaś dwa atomy chloru lub bromu znajdują się na dwu różnych atomach węgla, ale w tym samym łańcuchu bocznym, jest ona niedostateczną, gdyż tylko w niektórych przypadkach (n. p. przy dwubromku p-metylostyrolu) daje wypadki zgodne z teoryją.

[2]) Ann. 216, 222.

zolu i 180 gr. jodku etylu otrzymałem zaledwie 5 gr. p - bromoetylobenzolu, byłato jednakże ilość do powyższego celu wystarczająca. Podobnie jak na surowy bromoetylobenzol działałem i na czysty p-bromoetylobenzol jedną drobiną bromu w świetle słonecznem, a następnie drugą drobiną w ciemności w temp. 100° C. Produkt działania zestalił się po oziębieniu całkowicie, topił się w temp. 60° C. a pod względem rozpuszczalności i postaci krystalicznej okazał się również identycznym z ciałem stałem, otrzymanem z surowego bromoetylobenzolu.

Należało jeszcze udowodnić, że w badanem połączeniu rozmieszczone są dwa atomy bromu na dwu różnych atomach węgla grupy etylowej. W tym celu postanowiłem:

1) Zamienić produkt działania jednej drobiny bromu na bromoetylobenzol w świetle słonecznem na bromostyrol, przez ogrzewanie z alkoholowym roztworem potażu żrącego według wzoru:

$$C_6H_4Br—CHBr—CH_3 + KHO = KBr + H_2O + C_6H_4Br—CH{=}CH_2.$$

Jezeli bowiem powyższe przypuszczenie było prawdziwem, wówczas otrzymany bromostyrol powinien przez bezpośrednie połączenie się z bromem dać bromodwubromek styrolu, identyczny z badanem ciałem.

2) Zamienić badane ciało przez ogrzewanie z wodą i węglanem potasowym na alkohol p- bromofeniloetylenowy według wzoru:

$$C_6H_4Br_p—CHBr—CH_2Br + K_2CO_3 + H_2O =$$
$$= 2KBr + CO_2 + C_6H_4Br_p—CH(OH)—CH_2(OH).$$

Jeżeliby bowiem w badanem połączeniu znajdowały się obydwa atomy bromu w łańcuchu bocznym na jednym atomie węgla, wówczas przy działaniu węglanu potasowego powinno ono się zamienić na p-bromoacetofenon. Rozbiór chemiczny miał rozstrzygnąć, które się z tych dwu ciał utworzy, gdyż żadne z nich nie zostało dotychczas poznane.

Przy ogrzewaniu produktu, otrzymanego działaniem jednej drobiny bromu na bromoetylobenzol w świetle słonecznem z alkoholowym roztworem potażu żrącego, otrzymuje się tylko bardzo małą ilość bromostyrolu, przeważnie podstawia się bowiem przy tem działaniu brom przez grupę etoksylową i tworzy się odpowiedni eter etylowy [1]), jak to poprzednio zauważyłem przy otrzymywaniu p-metylostyrolu. Po wielo-

---

[1]) Eter ten rozkłada się przy destylacyi nadzwyczaj łatwo, a między jego produktami rozkładowemi znajduje się znaczna ilość alkoholu etylowego, który rozpoznano za pomocą temp. wrzenia i reakcyi jodoformowej.

krotnej cząstkowej destylacyi płynu oleistego, który się wydzielił za dodaniem wody do roztworu alkoholowego, otrzymałem ostatecznie małą ilość płynu wrzącego w granicach 210—220°C, który był rzeczywiście bromostyrolem [1]). Łączył on się bezpośrednio z bromem, a otrzymany produkt zestalał się po oziębieniu. Ciało stałe, uwolnione od przymieszki ciała oleistego (niezawodnie o-bromodwubromku styrolu) na płycie glinianej, topiło się w temp. 60°C, a pod względem rozpuszczalności i postaci krystalicznej okazało się również identycznem z badanym produktem. Chociaż więc nie otrzymałem bromostyrolu w stanie zupełnie czystym, to w każdym razie opisane doświadczenie starczyło za dowód, że w badanem połączeniu znajdują się dwa atomy bromu na dwóch różnych atomach węgla łańcucha bocznego.

W celu przeprowadzenia drugiego dowodu ogrzewałem badane ciało do wrzenia z wodnym roztworem węglanu potasowego, w ilościach odpowiadających ciężarom drobinowym. Na 45 gr. badanego ciała użyłem 18·1 gr. węglanu i 90 gr. wody. Rozkład odbywał się bardzo powolnie, dla tego badałem utworzony produkt dopiero po dziesięciodniowem ogrzewaniu. Ponieważ przy destylacyi z parami wodnemi przechodziła tylko bardzo mała ilość substancyi organicznej, wytrawiłem wszystko eterem, a pozostałość otrzymaną po odparowaniu eteru wytrawiłem kilkakrotnie znaczniejszą ilością wrzącej wody, aby utworzony alkohol oddzielić od innych produktów rozkładowych. Z wodnego roztworu wykrystalizował on się w płaskie, kruche, silnie połyskujące igiełki i topił się w temp. 102°C. Jego rozbiór wykonany metodą Cariusa dał następujące wypadki:

0·2512 gr. substancyi, dały AgBr 0·2170 gr. Na 100 gr. substancyi wypada AgBr 86·38 gr. czyli 36·75 pCt. bromu, zamiast 36·86, obliczając dla wzoru $C_8H_9BrO_2$.

Jestto więc alkohol p-bromofenylenowy, gdyż wzór p-bromoacetofenonu wymaga 40·20 pCt. bromu.

Alkohol ten rozpuszcza się bardzo łatwo w alkoholu etylowym i eterze i wydziela się z nich jako olej, który się zestala dopiero po pewnym czasie. W zimnym benzolu jest on trudno rozpuszczalny, rozpuszcza się w nim jednak łatwo przy ogrzewaniu i krystalizuje się, podobnie jak z wody, w płaskie igły. W wodzie jest on bardzo trudno rozpuszczalny, ale dobrze się z niej krystalizuje. Z 45 gr. p-bromodwubromku styrolu otrzymałem czystego alkoholu p-bromofenyleno-

---

[2]) W ściślejszych granicach trudno było uchwycić temperaturę wrzenia tego połączenia z powodu małej jego ilości.

wego 7 gr. zamiast 28, wydatność wynosiła więc 25 pCt. Alkohol ten utlenia się nadzwyczajnie łatwo. Jeżeli się go wrzuci do rozcieńczonego roztworu nadmanganianu potasowego, to za dodaniem małej ilości potażu żrącego rozpoczyna się już na zimno reakcyja i przebiega w krótkim czasie, nadmanganian odbarwia się już po upływie kilku minut. Po odsączeniu od dwutlenku manganu wydzieliłem z roztworu wodnego za dodaniem kwasu solnego kwas p-bromobenzoesowy, który już po jednorazowej krystalizacyi z wody topił się w temp. 251° C.

Wszystkie opisane doświadczenia udowadniają, że jeżeli na surowy bromoetylobenzol działa się jedną drobiną bromu na świetle słonecznem, a następnie drugą drobiną w ciemności w temp. 100° C, otrzymuje się p-bromodwubromek styrolu. Ciało oleiste, jakie się obok stałego tworzy przy tej reakcyi, jest niezawodnie o-bromodwubromkiem styrolu. Zgadza sie to ze wszystkiemi innemi poznanemi faktami, według których połączenia para zawsze się topią w temperaturach wyższych, aniżeli izomeryczne połączenia orto. Przy tej sposobności chcę jednak zwrócić uwagę na jednę jeszcze okoliczność. Przy działaniu bromu na węglowodory aromatyczne otrzymuje się tak w zupełnej ciemności jak i w obecności jodu zawsze mieszaninę odpowiednich połączeń orto i para, przynajmniej udowodniłem to dla toluolu, etylobenzolu, normalnego propilobenzolu i dla izopropilobenzolu w poprzednich moich pracach nad tym przedmiotem [1]). Nie będzie jednakże łatwą rzeczą rozstrzygnąć, jakie się w tym przypadku tworzą względne ilości obydwu połączeń izomerycznych, dla tego wykonałem przy otrzymywaniu p-bromodwubromku styrolu także ilościowe oznaczenia, które mogą rzucić przynajmniej pewne światło na te stosunki:

Doświadczenie 1sze. 28 gr. surowego bromoetylobenzolu dały czystego p-bromodwubromku styrolu 24 gr. Ponieważ z danej ilości bromoetylobenzolu utworzyło się obydwu połączeń izomerycznych 51·9 gr., wydatność więc p-bromodwubromku styrolu wynosiła 46·2 pCt.

Doświadczenie 2gie. 48 gr. surowego bromoetylobenzolu dały p-bromodwubromku styrolu 40 gr. Obydwu połączeń izomerycznych utworzyło się 88·4 gr., wydatność więc wynosiła 45·2 pCt.

Jeżeli się więc uwzględni nieuniknioną stratę p-bromodwubromku styrolu przy uwolnieniu go od połączenia orto, przy osuszaniu na płycie glinianej, to w każdym razie według przytoczonych dat wypada przy-

---

[1]) p. Rozpr. Akad. Umiej. w Krakowie t. XVI i Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. XCVII, str. 724.

jąć, że surowy bromoetylobenzol zawiera w sobie około połowę p-bromoetylobenzolu.

Bromopropilobenzol.

Bromopropilobenzol otrzymałem również działaniem bromu na normalny propilobenzol w obecności jodu. Przy poprzednich moich badaniach udowodniłem, że sam propilobenzol normalny zachowuje się przy działaniu bromu podobnie jak etylobenzol, gdyż przy działaniu jednej drobiny bromu na świetle a następnie drugiej drobiny w ciemności w temp. 100°C. daje dwubromek feniloallylu. Ponieważ i bromoetylobenzol zachowuje się zupełnie analogicznie, jak to powyżej wykazano, dla tego ograniczyłem się przy badaniu bromopropilobenzolu tylko do otrzymania p-bromodwubromku feniloallylu. Połączenie to otrzymuje się bardzo łatwo, jeżeli na surowy bromoetylobenzol działa się jedną drobiną bromu na świetle słonecznem a następnie drugą drobiną w ciemności przy ogrzewaniu w łaźni wodnej. Produkt działania zestala się częściowo przy oziębieniu, a ciało stałe uwolnione od części oleistej na płytce glinianej posiada skład chemiczny, wyrażony wzorem $C_9H_9Br_3$. Jego rozbiór wykonany metodą Cariusa dał następujący wypadek: 0·2523 gr. substancyi dały AgBr 0·3980 gr. Na 100 gr. subst. wypada AgBr 157·74 gr. czyli 67 12 pCt. bromu, zamiast 67·22

Przy utlenieniu bezwodnikiem chromowym w roztworze kwasu octowego daje ono kwas p-bromobenzoesowy topiący się w temp. 251°C, jestto więc produkt pochodny p-bromopropilobenzolu i zawiera dwa atomy bromu w łańcuchu bocznym. Ponieważ tworzy się on w takich samych warunkach, jak dwubromek feniloallylu i p-bromodwubromek styrolu, budowę więc jego chemiczną należy wyrazić wzorem:

$$C_6H_4Br_p — CHBr — CHBr — CH_3.$$

Jestto więc p-bromodwubromek feniloallylu. W eterze i benzolu rozpuszcza się on bardzo łatwo i wydziela się z nich jako olej, który się zestala dopiero po pewnym czasie. W ogrzanym alkoholu rozpuszcza się łatwo i krystalizuje się z takiego roztworu w lśniące i długie dość grube igły. Przy powolnej krystalizacyi otrzymuje się go w słupkach wzdłuż głównej osi prążkowanych i długich na 2—3 centymetrów. Topi się w temp. 61° C. Z 50 gr. surowego bromopropilobenzolu (mieszaniny połączeń orto i para) otrzymałem p-bromodwubromku feniloallylu 30 gr. czyli 33·4 pCt., wydatność jest więc w tym przypadku mniejsza niż na p-bromodwubromek styrolu. Czy jednak surowy bromopropilobenzol zawiera rzeczywiście mniej połączenia para, jak orto, doświadczenie to nie rozstrzyga, jest bowiem możebne, że p-bromodwubromek feniloallylu tru-

dniej oddzielić przez oziębienie od izomerycznego połączenia orto, aniżeli p-bromodwubromek styrolu.

Bromobutylobenzol.

Nieznany dotychczas a potrzebny do niniejszych doświadczeń normalny bromobutylobenzol otrzymałem działaniem bromu na normalny butylobenzol w obecności jodu. Jestto płyn wrzący w temp. 240—242°C. (cały termometr w parach), o słabym przyjemnym zapachu, przypominającym sam butylobenzol. Przy działaniu bromu zachowuje się on zupełnie tak samo, jak bromoetylo i bromopropilobenzol. Jeżeli się na niego działa jedną drobiną bromu na świetle słonecznem a następnie drugą drobiną w ciemności w temp. 100° C. otrzymuje się produkt, który się wkrótce zestala i nierównie łatwiej, jak produkt otrzymany w analogicznych warunkach z bromopropilobenzolu. Ciało stałe uwolnione od części oleistej na płytce glinianej i wykrystalizowane z alkoholu posiada skład $C_{10}H_{11}Br_3$, rozbiór jego wykonany metodą Cariusa dał bowiem następujące wypadki: 0·2194 gr. substancyi dały AgBr: 0·3326 gr. Na 100 gr. subst. wypada AgBr. 151·59 gr. czyli 64·50 pCt. bromu, zamiast 64·69 pCt.

Z 25 gr. bromobutylobenzolu otrzymałem 21 gr. tego ciała, czyli 48·2 pCt. Krystalizuje się ono z alkoholu w płaskie igły lub blaszki silnie połyskujące i topi się w temp. 76·5°C. Przy utlenieniu bezwodnikiem chromowym w roztworze kwasu octowego zamienia się na kwas p-bromobenzoesowy, jest więc produktem pochodnym normalnego p-bromobutylobenzolu a zawiera dwa atomy bromu w łańcuchu bocznym. Budowę jego chemiczną przedstawia wzór:

$$C_6H_4Br_p - CHBr - CHBr - CH_2 - CH_3 .$$

Jestto więc p-bromodwubromek fenilobutylenu normalnego, dalszy homolog połączeń powyżej opisanych.